

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-294238

(P2000-294238A)

(43)公開日 平成12年10月20日(2000.10.20)

(51)Int.Cl.⁷
H 01 M 4/58
C 01 G 49/00
H 01 M 4/02
10/40

識別記号

F I
H 01 M 4/58
C 01 G 49/00
H 01 M 4/02
10/40

テ-マコ-ト⁸(参考)
4 G 0 0 2
A 5 H 0 0 3
C 5 H 0 1 4
Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数4 ○L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平11-99409

(22)出願日 平成11年4月6日(1999.4.6)

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 李 国華

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内

(72)発明者 山田 淳夫

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内

(74)代理人 100067736

弁理士 小池 晃 (外2名)

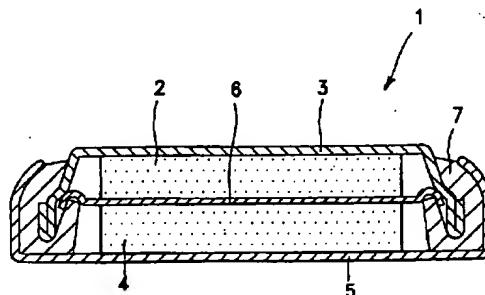
最終頁に統く

(54)【発明の名称】 L₁FePO₄の合成方法及び非水電解質電池の製造方法

(57)【要約】

【課題】 酸性ガスを発生することなく、より低温で合
成され、かつ、高容量を有する。

【解決手段】 合成原料となる複数の物質を混合して前
駆体とする混合工程と、前駆体を加熱して反応させる加
熱工程とを有し、混合工程において、合成原料として少
なくともショウ酸鉄を用いる。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 LiFePO_4 を合成するに際し、合成原料となる複数の物質を混合して前駆体とする混合工程と、上記混合工程で得られた上記前駆体を加熱して反応させる加熱工程とを有し、上記混合工程において、上記合成原料として少なくともショウ酸鉄を用いることを特徴とする LiFePO_4 の合成方法。

【請求項2】 上記混合工程と上記加熱工程との間に、上記混合工程で得られた上記前駆体中に含まれるガスを除去する脱気工程を有することを特徴とする請求項1記載の LiFePO_4 の合成方法。

【請求項3】 リチウムを可逆的にドープ・脱ドープ可能な LiFePO_4 を正極活物質として有する正極と、上記正極と対向して配され、リチウムを可逆的にドープ・脱ドープ可能な負極活物質を有する負極と、上記正極と上記負極との間に介在される非水電解質とを備えた非水電解質電池の製造方法において、上記 LiFePO_4 を合成するに際し、合成原料となる複数の物質を混合して前駆体とする混合工程と、上記混合工程で得られた上記前駆体を加熱して反応させる加熱工程とを有し、上記混合工程において、上記合成原料として少なくともショウ酸鉄を用いることを特徴とする非水電解質電池の製造方法。

【請求項4】 上記混合工程と上記加熱工程との間に、上記混合工程で得られた上記前駆体中に含まれるガスを除去する脱気工程を有することを特徴とする請求項3記載の非水電解質電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、 LiFePO_4 の合成方法及びその LiFePO_4 を正極活物質として用いた非水電解質電池の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、種々の電子機器の飛躍的進歩とともに、長時間便利に、かつ経済的に使用できる電池として、再充電可能な二次電池の研究が進められている。代表的な二次電池としては、鉛蓄電池、アルカリ蓄電池、リチウム二次電池等が知られている。

【0003】上記のような二次電池の中でも特に、リチウム二次電池は、高出力、高エネルギー密度などの利点を有している。リチウム二次電池は、リチウムイオンを可逆的に脱挿入可能な活物質を有する正極と負極と、非水電解質とから構成される。

【0004】現在、対リチウム電位で4Vの電位を有する正極活物質として LiCoO_2 が広く実用化されている。この LiCoO_2 は、高エネルギー密度、高電圧を

有し、様々な面で理想的な正極材料である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、 Co は地球上に偏在し、かつ稀少な資源であるため、コストが高くつく他、安定供給が難かしいという問題がある。そのため、 Co に代わり、資源として豊富に存在し、安価な Mn をベースにした正極材料の開発が望まれている。

【0006】 Mn をベースとした正極材料として、正スピネル型構造をもち、空間群Fd3mを有する LiMn_2O_4 が提案されている。この LiMn_2O_4 は、対リチウム電位で4V級という、 LiCoO_2 と同等の高い電位を有する。さらに、 LiMn_2O_4 は、合成が容易であること、及び高い電池容量を有することから、非常に有望な材料であり、実用化されている。

【0007】しかし、実際に LiMn_2O_4 を用いて構成された電池では、高温保存時における容量劣化が大きいことや、 Mn が電解液中へ溶解してしまうといった、安定性やサイクル特性が十分でないといった問題が残されている。

【0008】一方、 Fe をベースにした正極材料についても種々の検討がなされている。 Fe は、 Mn よりも資源的に豊富で安価な材料であり、 Fe をベースにした正極材料が実現できればさらに好ましい。

【0009】 Fe をベースにした正極材料として、例えば LiCoO_2 や LiNiO_2 と類似の構造を有する LiFeO_2 を基本組成とする材料の検討が中心に行われているが、 LiFeO_2 は作製が困難なうえに構造が不安定であり、二次電池用の正極活物質として十分な特性は実現されていない。

【0010】これに対し、 LiFePO_4 をリチウムイオン電池の正極に用いることが、特開平9-171827号公報において提案されている。 LiFePO_4 は、体積密度が3.6 g/cm³と大きく、3.4 Vの高電位を発生し、理論容量も170 mAh/gと大きい。しかも、 LiFePO_4 は、初期状態で、電気化学的に脱ドープ可能な Li を、 Fe 原子1個当たりに1個含んでいるので、リチウムイオン電池の正極活物質として有望な材料である。また、後述するように、この LiFePO_4 は簡便な方法で合成することができる。

【0011】しかし、上記の公報で報告されているように、 LiFePO_4 を正極活物質として用いて構成された実際の電池では、60 mAh/g～70 mAh/g程度の実容量しか得られていない。その後、Journal of the Electrochemical Society, 144, 1188 (1997)において120 mAh/g程度の実容量が報告されているが、理論容量が170 mAh/gであることを考えると、十分な容量を有しているとはいえない。

【0012】例えば、 LiFePO_4 と LiMn_2O_4 とを比較した場合、 LiMn_2O_4 は、平均電圧が3.9 Vであり、120 mAh/gの容量を有し、さらに体積密

度が 4.2 g/cm^3 であるから、 LiFePO_4 は、 LiMn_2O_4 と比較して電圧、体積密度ともに1割程度小さいことになる。このため、同じ 120 mAh/g の容量を得ようとすると、 LiFePO_4 は、 LiMn_2O_4 よりも重量エネルギー密度で1割以上、体積エネルギー密度で2割以上小さくなってしまう。

【0013】従って、 LiFePO_4 で LiMn_2O_4 と同等レベルあるいはそれ以上のエネルギー密度を実現するためには、 140 mAh/g あるいはそれ以上の容量が要求されるが、 LiFePO_4 でこのような高容量はこれまで実現されていない。

【0014】また、 LiFePO_4 は、従来、合成原料を還元環境下にて 800°C という比較的高温で加熱されることにより合成されている。合成温度が高いと、その分エネルギーを消費することになり、また、反応装置等に与える負荷も大きい。

【0015】合成原料中のFe源としては、リン酸第一鉄($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)や酢酸鉄($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)などの2価の鉄の塩が用いられている。リン酸第一鉄は反応性が低いため、低温での合成が困難である。また、酢酸鉄は低温での合成は可能であるが、合成反応中に酸性ガスが発生するという問題がある。この酸性ガスは、反応装置等を傷める原因となる等、周囲に与える影響が大きい。

【0016】本発明は上述したような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、酸性ガスを発生することなく、より低温で合成され、かつ、高容量を有する LiFePO_4 が得られる LiFePO_4 の合成方法及びその LiFePO_4 を電池活性物質として用いた非水電解質電池の製造方法を提供することを目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明の LiFePO_4 の合成方法は、 LiFePO_4 を合成するに際し、合成原料となる複数の物質を混合して前駆体とする混合工程と、上記混合工程で得られた上記前駆体を加熱して反応させる加熱工程とを有し、上記混合工程において、上記合成原料として少なくともショウ酸鉄を用いることを特徴とする。

【0018】上述したような本発明に係る LiFePO_4 の合成方法では、ショウ酸鉄を合成原料として用いているので、反応時において周囲に影響を与えるようなガスが発生しない。

【0019】また、本発明の非水電解質電池の製造方法は、リチウムを可逆的にドープ・脱ドープ可能な LiFePO_4 を正極活性物質として有する正極と、上記正極と対向して配されリチウムを可逆的にドープ・脱ドープ可能な負極活性物質を有する負極と、上記正極と上記負極との間に介在される非水電解質とを備えた非水電解質電池の製造方法であって、上記 LiFePO_4 を合成するに際し、合成原料となる複数の物質を混合して前駆体とす

る混合工程と、上記混合工程で得られた上記前駆体を加熱して反応させる加熱工程とを有し、上記混合工程において、上記合成原料として少なくともショウ酸鉄を用いることを特徴とする。

【0020】上述したような本発明に係る非水電解質電池の製造方法では、 LiFePO_4 を合成するに際し、ショウ酸鉄を合成原料として用いているので、反応時において周囲に影響を与えるようなガスが発生しない。そして、この LiFePO_4 は、粒子内でのリチウムの拡散が十分に行われるため、高容量を有する非水電解質電池が実現される。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。

【0022】本発明を適用して製造される非水電解液電池の一構成例を図1に示す。この非水電解液電池1は、負極2と、負極2を収容する負極缶3と、正極4と、正極4を収容する正極缶5と、正極4と負極2との間に配されたセパレータ6と、絶縁ガスケット7とを備え、負極缶3及び正極缶5内に非水電解液が充填されてなる。

【0023】負極2は、負極活性物質となる例えば金属リチウム箔からなる。また、負極活性物質として、リチウムをドープ・脱ドープ可能な材料を用いる場合には、負極2は、負極集電体上に、上記負極活性物質を含有する負極活性物質層が形成されてなる。負極集電体としては、例えばニッケル箔等が用いられる。

【0024】リチウムをドープ・脱ドープ可能な負極活性物質としては、金属リチウム、リチウム合金、リチウムがドープされた導電性高分子、層状化合物(炭素材料や金属酸化物など)が用いられている。

【0025】負極活性物質層に含有される結合剤としては、この種の非水電解液電池の負極活性物質層の結合剤として通常用いられている公知の樹脂材料等を用いることができる。

【0026】負極缶3は、負極2を収容するものであり、また、非水電解液電池1の外部負極となる。

【0027】正極4は、正極集電体上に、正極活性物質を含有する正極活性物質層が形成されてなる。この非水電解液電池1では、正極活性物質として、後述する方法により合成されるオリビン型の LiFePO_4 を用いる。また、正極集電体としては、例えばアルミニウム箔等が用いられる。

【0028】正極活性物質層に含有される結合剤としては、この種の非水電解液電池の正極活性物質層の結合剤として通常用いられている公知の樹脂材料等を用いることができる。

【0029】正極缶5は、正極4を収容するものであり、また、非水電解液電池1の外部正極となる。

【0030】セパレータ6は、正極4と、負極2とを離間させるものであり、この種の非水電解液電池のセパレ

ータとして通常用いられている公知の材料を用いることができ、例えばポリプロピレンなどの高分子フィルムが用いられる。また、リチウムイオン伝導度とエネルギー密度との関係から、セパレーターの厚みはできるだけ薄いことが必要である。具体的には、セパレーターの厚みは例えば $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下が適当である。

【0031】絶縁ガスケット7は、負極缶3に組み込まれ一体化されている。この絶縁ガスケット7は、負極缶3及び正極缶5内に充填された非水電解液の漏出を防止するためのものである。

【0032】非水電解液としては、非プロトン性非水溶媒に電解質を溶解させた溶液が用いられる。

【0033】非水溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、 γ -アーブチルラクトン、スルホラン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチル1, 3-ジオキソラン、プロピオン酸メチル、酪酸メチル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等を使用することができる。特に、電圧安定性の点からは、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等の鎖状カーボネート類を使用することができる。また、このような非水溶媒は、1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

【0034】また、非水溶媒に溶解させる電解質としては、例えば、 LiPF_6 、 LiC_1O_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等のリチウム塩を使用することができる。これらのリチウム塩の中でも、 LiPF_6 、 LiBF_4 を使用することが好ましい。

【0035】つぎに、上述したような非水電解液電池1の製造方法について説明する。

【0036】まず、正極活性物質として用いられるオリビン型 LiFePO_4 を合成する。本実施の形態においては、 LiFePO_4 の合成原料中の鉄源として、シュウ酸鉄を用いる。

【0037】シュウ酸鉄は、 LiFePO_4 の合成原料として従来用いられてきたリン酸鉄等に比べて分解温度が低い。そのため、シュウ酸鉄を合成原料として用いることで、 LiFePO_4 の合成反応を迅速に進めることができる。また、 LiFePO_4 の合成原料としてシュウ酸鉄を用いることで、反応時に、酸性ガス等、周囲に影響を与えるようなガスが発生しないため、反応装置等を傷めることがない。

【0038】 LiFePO_4 を合成するには、まず、合成原料として例えばシュウ酸鉄(FeC_2O_4)と、リン酸水素アンモニウム($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)と、炭酸リチウム(Li_2CO_3)とを所定比で混合して合成前駆体とす

る。ここで、合成原料の混合は十分に行う必要がある。合成原料を十分に混合することで、各原料が均一に混ざり合い、接触点が増えるため、従来よりも低い温度で LiFePO_4 を合成することが可能になる。

【0039】次に、この合成前駆体を窒素等の不活性ガス雰囲気中で加熱することにより LiFePO_4 が合成される。このとき、シュウ酸鉄を用いているため、合成反応が迅速に進むほか、反応時に酸性ガスが発生せず、周囲へ影響を与えることがない。

【0040】また、この LiFePO_4 の合成温度は、350°C以上、790°C以下の範囲とすることが好ましい。

【0041】従来、 LiFePO_4 は例えば800°Cという比較的高温で合成されていた。合成温度が高いと、その分エネルギーを消費することになり、また、反応装置等に与える負荷も大きかった。

【0042】上述したように、 LiFePO_4 の合成に際し、シュウ酸鉄を合成原料として用いることで、例えば300°Cという、従来の800°Cに比べてはるかに低い温度でも LiFePO_4 を合成することが可能となつた。

【0043】そして、例えば300°Cという比較的低い温度でも LiFePO_4 を合成することができるようになったことから、従来に比べてより広い温度範囲で LiFePO_4 を合成することが可能となり、合成温度の選択の幅が広がった。そこで、本発明者は、 LiFePO_4 の合成温度と容量との関係に着目し、好ましい合成温度について検討した。

【0044】その結果、 LiFePO_4 の合成温度は350°C以上、790°C以下の範囲の温度とすることが好ましいことがわかった。 LiFePO_4 の合成温度が350°Cよりも低いと、化学反応と結晶化が十分に進まず、均一な LiFePO_4 を得ることができない。また、 LiFePO_4 の合成温度が790°Cよりも高いと、結晶化が過剰に進行してしまい、 LiFePO_4 粒子内でのリチウムの拡散が十分に起こらず、十分に高い容量を得ることができない。従って、350°C以上、790°C以下の範囲で LiFePO_4 を合成することで、均一で単相の LiFePO_4 を得ることができ、従来の非水電解質電池の120 mAh/gを上回る高容量を実現することができる。

【0045】さらに、より好ましい LiFePO_4 の合成温度は、450°C以上、700°C以下の範囲である。450°C以上、700°C以下の範囲で LiFePO_4 を合成することで、 LiFePO_4 理論容量である170 mAh/gに迫る高い実容量を得ることができる。

【0046】以上、説明したような方法では、シュウ酸鉄を合成原料として用いることにより、従来よりも低い温度で、単相の LiFePO_4 を合成することができる。また、この方法では、合成原料としてシュウ酸鉄を

用いるため、合成反応時に酸性ガスが発生せず、周囲へ与える影響がほとんどない。

【0047】そして、以上のようにして得られたLiFePO₄を正極活物質として用いた非水電解液電池1は、例えばつぎのようにして製造される。

【0048】負極2としては、まず、負極活物質と結着剤とを溶媒中に分散させてスラリーの負極合剤を調製する。次に、得られた負極合剤を集電体上に均一に塗布、乾燥して負極活物質層を形成することにより負極2が作製される。上記負極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記負極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。また、負極活物質となる金属リチウムをそのまま負極2として用いることもできる。

【0049】正極4としては、まず、正極活物質となるLiFePO₄と結着剤とを溶媒中に分散させてスラリーの正極合剤を調製する。次に、得られた正極合剤を集め体上に均一に塗布、乾燥して正極活物質層を形成することにより正極4が作製される。上記正極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記正極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

【0050】非水電解液は、電解質塩を非水溶媒中に溶解することにより調製される。

【0051】そして、負極2を負極缶3に収容し、正極4を正極缶5に収容し、負極2と正極4との間に、ポリプロピレン製多孔質膜等からなるセパレータ6を配する。負極缶3及び正極缶5内に非水電解液を注入し、絶縁ガスケット7を介して負極缶3と正極缶5とをかしめて固定することにより、非水電解液電池1が完成する。

【0052】上述したような非水電解液電池1の製造方法では、従来よりも低い温度で、単相のLiFePO₄を合成することができる。そして、このLiFePO₄を正極活物質として用いて作製された非水電解液電池1は、リチウムのドープ・脱ドープが良好に行われて、高い容量を有し、かつ、サイクル特性にも優れたものとなる。

【0053】なお、上述した本実施の形態においては、LiFePO₄を合成するに際し、当該LiFePO₄の合成原料となる化合物の粉末を混合して加熱する、固相反応による方法を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、固相反応以外の種々の化学合成法を適用することができる。

【0054】なお、上述したLiFePO₄の合成方法において、合成前駆体を加熱合成する前に、当該合成前駆体中に対して脱空気処理を施して、当該合成前駆体中に含有される空気を除去することが好ましい。

【0055】合成前駆体中に空気が残存していると、LiFePO₄の合成時に、2価の鉄化合物であるシュウ酸鉄中のFe²⁺が、当該空気中の酸素によって酸化されFe³⁺となってしまう。その結果、不純物である3価

の鉄化合物が生成物のLiFePO₄中に混入してしまう。脱空気処理により、合成前駆体中に含まれる空気を除去することで、シュウ酸鉄中のFe²⁺の酸化を防ぐことができる。その結果、3価の鉄化合物が生成物のLiFePO₄中に混入せず、単相のLiFePO₄を得ることができる。

【0056】また、LiFePO₄の構成元素としてはLiFePO₄を基本組成としていればよく、上述したような350°C以上、790°C以下の温度範囲で反応と結晶化が進行する限り、LiFePO₄にLi, Fe, P, O以外の元素が添加あるいは一部が置換されていても構わない。

【0057】また、LiFePO₄の合成原料としては、上述した化合物以外にも、リチウム源として水酸化リチウム、硝酸リチウム、酢酸リチウム、リン酸リチウム等、種々の原料を用いることができるが、周囲に影響を与えるようなガスが発生せず、かつ比較的低温で合成するためには、反応性の高い原料を用いることが好ましい。

【0058】上述したような本実施の形態に係る非水電解液電池1は、円筒型、角型、コイン型、ボタン型等、その形状については特に限定されることなく、また、薄型、大型等の種々の大きさにすることができる。

【0059】なお、上述した実施の形態では、非水電解質電池として、非水電解液を用いた非水電解液電池1を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、非水電解質として、固体電解質や、膨潤溶媒を含有するゲル状の固体電解質を用いた場合にも適用可能である。また、本発明は、一次電池についても二次電池についても適用可能である。

【0060】

【実施例】つぎに、本発明の効果を調べるべく、LiFePO₄を合成し、得られたLiFePO₄を正極活物質として用いて電池を作製し、その特性を評価した実験例について述べる。

【0061】〈実施例1〉まず、LiFePO₄を合成した。

【0062】LiFePO₄を合成するには、まず、結晶子サイズの大きい原料のリン酸二水素アンモニウム(NH₄H₂PO₄)を予め十分に粉碎した。次に、シュウ酸鉄二水和物(FeC₂O₄·2H₂O)と、リン酸二水素アンモニウム(NH₄H₂PO₄)と、炭酸リチウム(Li₂CO₃)とを、モル比が2:2:1になるように乳鉢で30分間混合した後、さらにアセトンを溶媒とし直径2mmのジルコニアボールを用いて48時間混合した。

【0063】次に、この混合物を粘土状になるまで乾燥した。その後、窒素気流下、120°Cの電気炉で加熱することにより残留アセトンを除去し、極めて均一性の高い合成前駆体を得た。

【0064】次に、この反応前駆体に対して、窒素雰囲気下で300°C、12時間の仮焼きを行った後、窒素雰囲気下、反応前駆体を600°Cで24時間加熱することによりLiFePO₄を合成した。

【0065】そして、上述のようにして得られたLiFePO₄を正極活物質として用いて電池を作製した。

【0066】まず、正極活物質として乾燥したLiFePO₄を70重量%と、導電剤としてアセチレンブラックを25重量%と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを5重量%とを、溶媒としてジメチルホルムアミド中に均一に混合してペースト状の正極合剤を調製した。なお、上記ポリフッ化ビニリデンには、アルドリッヂ社製の#1300を用いた。

【0067】次に、この正極合剤を集電体となるアルミニウムメッシュ上に塗布し、乾燥アルゴン雰囲気下、100°Cで1時間乾燥して正極活物質層を形成した。

【0068】そして、正極活物質層が形成されたアルミニウムメッシュを、直径15.5mmの円板状に打ち抜くことによりペレット状の正極とした。なお、この正極1個には、60mgの活物質が担持されている。

【0069】また、リチウム金属箔を正極と略同形に打ち抜くことにより負極とした。

【0070】また、プロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとの等容量混合溶媒に、LiPF₆を1mol/lの濃度で溶解させることにより非水電解液を調製した。

【0071】以上のようにして得られた正極を正極缶に収容し、負極を負極缶に収容し、正極と負極との間にセパレーターを配した。正極缶及び負極缶内に非水電解液を注入し、正極缶と負極缶とをかじめて固定することにより、2025型のコイン型テストセルを作製した。

【0072】〈実施例2〉反応前駆体の加熱温度を400°Cしたこと以外は、実施例と同様にしてLiFePO₄を合成した。

【0073】〈実施例3〉反応前駆体の加熱温度を800°Cしたこと以外は、実施例と同様にしてLiFePO₄を合成した。

【0074】つぎに、上述したような方法により合成されたLiFePO₄について、粉末X線回折パターンを測定した。粉末X線回折の測定条件をつぎに示す。

【0075】使用装置：リガクRINT2500回転対陰極

X線：CuK α , 40kV, 100mA

ゴニオメータ：縦型標準、半径185mm

カウンタモノクロメータ：使用

フィルタ：使用しない

スリット幅：

ダイバージェントスリット(DS) = 1°

レシーピングスリット(RS) = 1°

スキャッタリングスリット(SS) = 0.15mm

係数装置：シンチレーションカウンタ

測定法：反射法、連続スキャン

走査範囲：2θ = 10° ~ 80°

スキャンスピード：4°/分

実施例1～実施例3で合成されたLiFePO₄粉末X線回折パターンを図2に示す。図2から、実施例1～実施例3のLiFePO₄は、生成物中にLiFePO₄以外の不純物の存在は確認されず、単相のLiFePO₄が得られていることがわかる。これにより、反応前駆体の加熱温度を400°C、600°C及び800°Cと変えたとき、いずれの温度でも単相のLiFePO₄が得られることが確認された。

【0076】また、実施例1のテストセルについて、充放電試験を行った。

【0077】まず、テストセルに対して定電流充電を行い、電池電圧が4.5Vになった時点で、定電流充電から定電圧充電に切り替えて、電圧を4.5Vに保ったまま充電を行った。そして、電流が0.01mA/cm²以下になった時点で充電を終了させた。その後、放電を行い、電池電圧が2.0Vまで低下した時点で放電を終了させた。なお、充電、放電ともに常温(23°C)で行い、このときの電流密度は0.12mA/cm²とした。

【0078】実施例1の電池についての充放電特性を図3に示す。図3より、実施例1の電池は、3.4V付近に平坦な電位を有しており、理論容量である170mA·h/gにせまる163mA·h/gという大きな可逆充放電容量を発生していることがわかる。

【0079】また、実施例1の電池について、サイクル回数と充放電容量との関係を図4に示す。図4から、実施例1の電池は、サイクル劣化は0.1%/サイクル以下と極めて小さく、安定した電池特性を有していることがわかる。

【0080】従って、シュウ酸鉄を原料として、従来よりも低い温度で、単相のLiFePO₄を合成できることがわかった。そして、この単相のLiFePO₄を正極活物質として用いた電池は、充放電特性、サイクル特性に優れるものとなることがわかった。

【0081】

【発明の効果】本発明のLiFePO₄の合成方法では、原料としてシュウ酸鉄を用いているので、合成反応が迅速に進むほか、反応時において周囲に影響を与えるようなガスが発生しない。

【0082】そして、本発明では、原料としてシュウ酸鉄を用いて得られたLiFePO₄を正極活物質として用いることで、大容量を有する非水電解質電池を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る非水電解質電池の一構成例を示す断面図である。

【図2】実施例1～実施例3で合成されたLiFePO₄の粉末X線回折パターンを示す図である。

【図3】実施例1の電池についての充放電特性を示す図である。

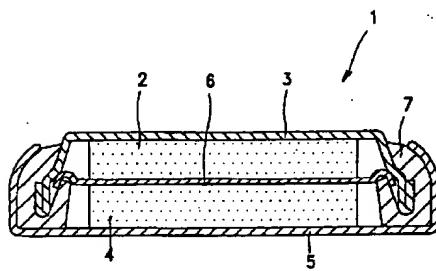
【図4】実施例1の電池について、サイクル回数と充放

電容量との関係を示す図である。

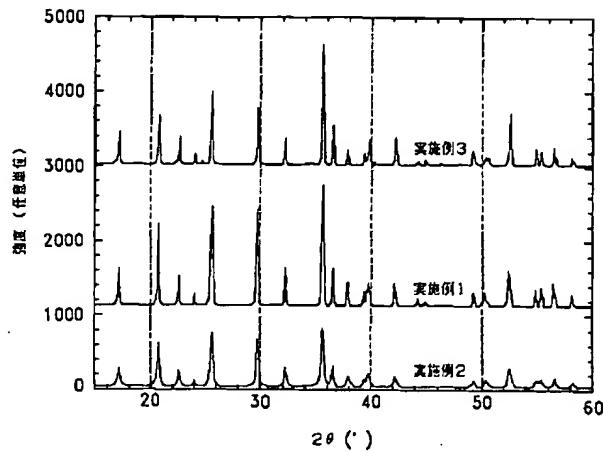
【符号の説明】

1 非水電解質電池、2 負極、3 負極缶、4 正極、5 正極缶、6 セパレータ、7 絶縁ガスケット

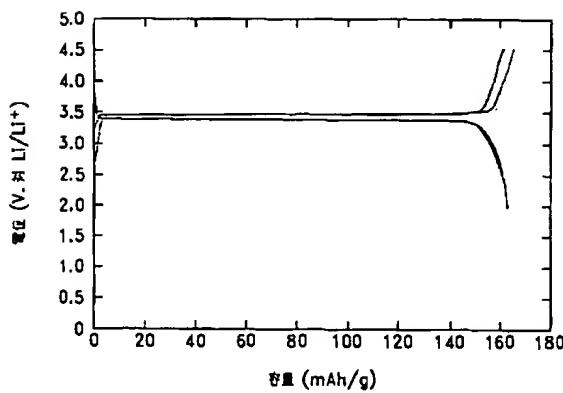
【図1】



【図2】

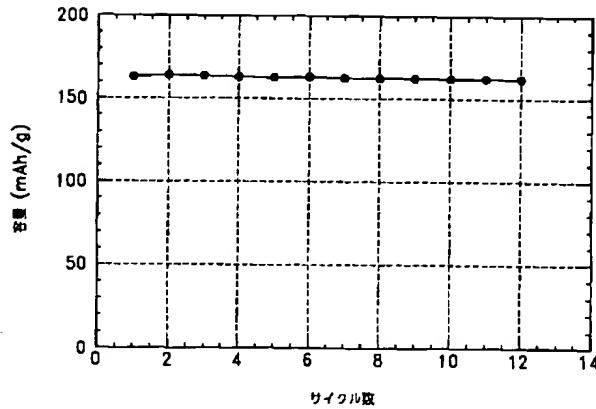


【図3】



!(8) 000-294238 (P2000-29Y48

【図4】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G002 AA06 AB07 AE05
5H003 AA02 BA01 BA03 BB05 BC01
5H014 AA01 BB01 BB03 BB06 EE10
5H029 AJ03 AK03 AL06 AL12 AM03
AM04 AM05 AM07 BJ03 BJ16
CJ02 CJ08 CJ12 CJ28 DJ16

TRANSLATION FROM JAPANESE

- (19) JAPANESE PATENT OFFICE (JP)
(12) Unexamined Patent Gazette (A)
(11) Unexamined Patent Application (Kokai) No. 2000-294238, (P2000-294238A)
(43) Disclosure Date: 10.20.2000

Theme Code (Ref.)

Identification

(51) <u>Int. Cl.</u> ⁷	<u>Symbol</u>	<u>FI</u>		
H01M 4/58		H01M	4/58	4G002
C01G 49/00		C01G	49/00	A 5H003
H01M 4/02		H01M	4/02	C 5H014
10/40			10/40	Z 5H029

Request for Examination: Not filed

Number of Claims: 4

OL (8 pages total [in original])

-
- (21) Application No.: 11-99409
(22) Filing Date: 4.6.1999
(71) Applicant: 000002185 SONY CORPORATION
(72) Inventor: LI Guohua
(72) Inventor: YAMADA Atsuo
(74) Agent: KOIKE Akira, Patent Attorney (2 others)

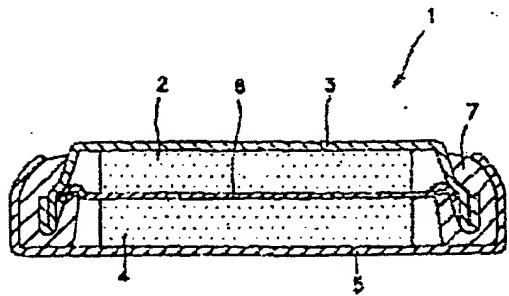
continued on final page

-
- (54) [Title of the Invention] **Synthesis of LiFePO₄ and production of nonaqueous electrolyte cell**

(57) [Abstract]

[Object] Synthesizable at lower temperature without evolving acidic gas, and having high capacity.

[Constitution] Comprises a mixing step wherein a plurality of substances serving as starting materials for synthesis are mixed to give a precursor; and a heating step wherein said precursor is heated to induce a reaction; wherein the starting materials for synthesis in the mixing step include at least iron oxalate.



[Claims]

[Claim 1] A process for synthesizing LiFePO₄, said synthesis of LiFePO₄ comprising:
a mixing step wherein a plurality of substances serving as starting materials for
synthesis are mixed to give a precursor; and
a heating step wherein said precursor is heated to induce a reaction;
wherein the starting materials for synthesis in said mixing step include at least
iron oxalate.

[Claim 2] The process for synthesizing LiFePO₄ according to claim 1 wherein a
degassing step for removing gas from said precursor obtained in said mixing step is
performed between said mixing step and said heating step.

[Claim 3] A process for production of a nonaqueous electrolyte cell comprising:
a positive electrode having as its positive electrode active material LiFePO₄
reversibly dopable and dedopable with lithium;
a negative electrode juxtaposed to the positive electrode and having as its negative
electrode active material reversibly dopable and dedopable with lithium; and
a nonaqueous electrolyte present between said positive electrode and said negative
electrode;
wherein the process of synthesis of LiFePO₄ in said process for production of a
nonaqueous electrolyte cell comprises:

a mixing step wherein a plurality of substances serving as starting materials for
synthesis are mixed to give a precursor; and
a heating step wherein said precursor is heated to induce a reaction;
and wherein the starting materials for synthesis in said mixing step include at least
iron oxalate.

[Claim 4] The process for production of a nonaqueous electrolyte cell according to
claim 3 wherein a degassing step for removing gas from said precursor obtained in said
mixing step is performed between said mixing step and said heating step.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Utilization] The present invention relates to a process for synthesizing LiFePO₄ and to a process for production of a nonaqueous electrolyte cell having LiFePO₄ as the positive electrode active material.

[0002]

[Prior Art] Recent dramatic advances in electronic devices of various kinds have stimulated research into cells that are economical and can be used that for extended periods, and in particular into rechargeable secondary cells. Secondary cells representative of the known art include lead storage cells, alkaline storage cells, and lithium secondary cells.

[0003] Of the known secondary cells, lithium secondary cells in particular offer advantages such as high output and high energy density. Lithium secondary cells are composed of a positive and negative electrode having active materials capable of reversible lithium ion insertion and extraction, and a nonaqueous electrolyte.

[0004] Currently, LiCoO₂ is widely used as a positive electrode active material having potential of 4 V versus lithium. LiCoO₂ possesses high energy density and high voltage, and is an ideal positive electrode in a number of ways.

[0005]

[Problems the Invention Attempts to Solve] However, cobalt (Co) is unevenly distributed around the globe and is an extremely scarce resource. This makes it expensive and difficult to ensure a stable supply. Accordingly, it would be desirable to develop a positive electrode active material based on manganese (Mn) --an abundant and inexpensive resource-- rather than Co.

[0006] One Mn based positive electrode active material proposed to date is LiMn₂O₄, which has a positive spinel type structure and [is crystallized in] the space group Fd3m. LiMn₂O₄ has potential of 4 V versus lithium, about as high as that of LiCoO₂. Further, LiMn₂O₄ is easy to synthesize and has high cell capacity, making it an extremely promising material that already enjoys practical application.

[0007] However, actual cells fabricated using LiMn₂O₄ exhibit significant deterioration in capacity with storage at high temperature, and Mn tends to dissolve in electrolytes, so problems such as unsatisfactory stability and cycle characteristics remain to be solved.

[0008] Iron (Fe) based positive electrode active materials have also be the subject of research. Fe is even more abundant and cheaper than Mn, making development of a practical Fe based positive electrode active material even more desirable.

[0009] To date, research related to Fe based positive electrode active materials has focused on materials having the basic composition LiFeO₂, which is similar in structure to LiCoO₂ and LiNiO₂. However, LiFeO₂ is difficult to prepare and its structure is unstable, so that characteristics satisfactory as a positive electrode active material for a secondary cell have yet to be achieved.

[0010] Meanwhile, the use of LiFePO₄ in the positive electrode of lithium ion cells was proposed in Unexamined Patent Application (Kokai) 9-171827. LiFePO₄ has high volume density (3.6 g/cm²) and high potential (3.4 V), as well as high theoretical capacity (170 mAh/g). Moreover, LiFePO₄ in its initial stage includes one electrochemically dedopable Li [ion] per atom of Fe, making it a promising positive electrode active material for lithium ion cells. Further, LiFePO₄ can be synthesized by a simple process, described hereinbelow.

[0011] However, as noted in the above-cited publication, cells produced using LiFePO₄ positive electrode active material achieve capacities of only about 60 mAh/g to 70 mAh/g. While actual capacity of 120 mAh/g was reported in the Journal of the Electrochemical Society, 144, 1188 (1997), this cannot be said to represent adequate capacity given that the theoretical capacity of the compound is 170 mAh/g.

[0012] Comparing LiFePO₄ with LiMn₂O₄, for example, LiMn₂O₄ has average voltage of 3.9 V, capacity of 120 mAh/g, and volume density of 4.2 g/cm², so voltage and volume density of LiFePO₄ are each about 10% less than LiMn₂O₄. Accordingly, for the same given capacity of 120 mAh/g, LiFePO₄ will have more than 10% less energy density by weight and more than 20% less energy density by volume than LiMn₂O₄.

[0013] Thus, capacity of 140 mAh/g or higher will be required before the energy density of LiFePO₄ can meet or exceed the level of energy density of LiMn₂O₄. However, LiFePO₄ having such high capacity has not been developed to date.

[0014] The conventional process for synthesizing LiFePO₄ involves heating the starting materials at relatively high temperature (about 800°C) under a reducing atmosphere. The high temperatures needed for synthesis consume large amounts of energy and impose significant loads on reaction equipment and so on.

[0015] Fe sources typically used as starting materials include divalent iron salts such as iron(II) phosphate (Fe₃(PO₄)₂ · 8H₂O) and iron(II) acetate (Fe(CH₃COO)₂). However, as iron(II) phosphate has low reactivity, use in synthesis at low temperature is difficult. Iron(II) acetate can be used in low temperature synthesis, but has the disadvantage of evolving acidic gas during the synthesis reaction. This acidic gas is destructive of reaction equipment, etc. and has adverse effects on the work environment.

[0016] With the foregoing in view, it is an object of the present invention to provide an LiFePO₄ synthesis process that gives LiFePO₄ synthesizable at lower temperatures without evolving acidic gas and having high capacity, and a process for production of a nonaqueous electrolyte cell having this LiFePO₄ as the positive electrode active material.

[0017]

[Means Used to Solve the Problems] The process for synthesizing LiFePO₄ herein involves synthesis of LiFePO₄ comprising: a mixing step wherein a plurality of substances serving as starting materials for synthesis are mixed to give a precursor; and a heating step wherein said precursor is heated to induce a reaction; wherein the starting materials for synthesis in said mixing step include at least iron oxalate.

[0018] As the LiFePO₄ synthesis process herein employs iron oxalate as a starting material, no gases that would have adverse effects on the work environment are produced during reaction.

[0019] The process herein for production of a nonaqueous electrolyte cell comprising a positive electrode having as its positive electrode active material LiFePO₄ reversibly dopable and dedopable with lithium; a negative electrode juxtaposed to the positive electrode and having as its negative electrode active material reversibly dopable and

dedopable with lithium; and a nonaqueous electrolyte present between said positive electrode and said negative electrode is a process of synthesis of LiFePO₄ comprising: a mixing step wherein a plurality of substances serving as starting materials for synthesis are mixed to give a precursor; and a heating step wherein said precursor is heated to induce a reaction; and wherein the starting materials for synthesis in said mixing step include at least iron oxalate.

[0020] As the process herein for production of a nonaqueous electrolyte cell employs iron oxalate as a starting material, no gases that would have adverse effects on the work environment are produced during reaction. Due to adequate diffusion of lithium in the grains, the LiFePO₄ affords a nonaqueous electrolyte cell having high capacity.

[0021]

[Description of the Preferred Embodiments] A fuller understanding of the invention is provided through the following description of the embodiments.

[0022] An exemplary design of a nonaqueous electrolyte cell fabricated in accordance with the invention is shown in Fig. 1. This nonaqueous electrolyte cell 1 comprises a negative electrode 2, a negative electrode can 3 housing the negative electrode 2, a positive electrode 4, a positive electrode can 5 housing the positive electrode 4, a separator 6 arranged between the positive electrode 4 and negative electrode 2, and an insulating gasket 7. The negative electrode can 3 and positive electrode can 5 are filled with a nonaqueous electrolyte.

[0023] The negative electrode 2 has as the negative electrode active material metallic lithium foil, for example. Where a material dopable and dedopable with lithium is employed as the negative electrode active material, a negative electrode active material layer containing the negative electrode active material is formed on the negative electrode collector. The negative electrode collector consists of nickel foil, for example.

[0024] Materials dopable and dedopable with lithium include metallic lithium, lithium alloys, lithium-doped conductive polymers, and layer compounds (such as carbon materials, metal oxides, etc.).

[0025] The binder included in the negative electrode active material layer may be selected from among resin materials and the like commonly used in the art as binders for negative electrode active material layers in nonaqueous electrolyte cells of this kind.

[0026] The negative electrode can 3 houses the negative electrode 2, and also serves as the external negative terminal of the nonaqueous electrolyte cell 1.

[0027] The positive electrode 4 comprises a positive electrode active material layer containing the positive electrode active material, formed on the positive electrode collector. In the nonaqueous electrolyte cell 1 herein, olivine LiFePO₄ synthesized by the process described hereinbelow is employed as the positive electrode active material. Aluminum foil or other such material is used for the positive electrode collector.

[0028] The binder included in the positive electrode active material layer may be selected from among resin materials and the like commonly used in the art as binders for positive electrode active material layers in nonaqueous electrolyte cells of this kind.

[0029] The positive electrode can 5 houses the positive electrode 4, and also serves as the external positive terminal of the nonaqueous electrolyte cell 1.

[0030] The separator 6 is provided to separate the positive electrode 4 and the negative electrode 2, and may be fabricated from any of the materials commonly used in the art for separators in nonaqueous electrolyte cells of this kind. Examples are films of polymers such as polypropylene. Considerations pertaining to lithium ion conductivity and energy density make it imperative that the separator be as thin as possible. As a specific example, separator thickness is suitably 50 µm or thinner.

[0031] The insulating gasket 7 is installed within the negative electrode can 3 and unified therewith. This insulating gasket 7 prevents leakage of the nonaqueous electrolyte filling the negative electrode can 3 and positive electrode can 5.

[0032] A solution of electrolyte dissolved in an aprotic, nonaqueous solvent is used as the nonaqueous electrolyte.

[0033] Nonaqueous solvents include propylene carbonate, ethylene carbonate, butylene carbonate, vinylene carbonate, γ-butyl lactone, sulfolane, 1,2-dimethoxyethane, 1,2-diethoxyethane, 2-methyl tetrahydrofuran, 3-methyl-1,3-dioxolane, methyl propionate, methyl acetate, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, and dipropyl carbonate. From the

standpoint of assuring stable voltage, the use of cyclic carbonates (e.g. vinylene carbonate) or chain carbonates (e.g. dimethyl carbonate, diethyl carbonate, or dipropyl carbonate) is preferred. These nonaqueous electrolytes may be used individually or in combination.

[0034] Examples of the electrolyte dissolved in the nonaqueous solvent are lithium salts such as LiPF₆, LiClO₄, LiAsF₆, LiBF₄, LiCF₃SO₃, and LiN(CF₃SO₂)₂. Of these lithium salts, LiPF₆ and LiBF₄ are especially preferred.

[0035] The process for fabricating the nonaqueous electrolyte cell 1 is now described.

[0036] First, the olivine LiFePO₄ used as the positive electrode active material is synthesized. In the present embodiment, iron oxalate is used as the iron source in the starting materials for LiFePO₄ synthesis.

[0037] Iron oxalate has a lower decomposition temperature than iron phosphate and other compounds used to date as starting materials for LiFePO₄ synthesis. Thus, the LiFePO₄ synthesis reaction can be accelerated through the use of iron oxalate as a starting material. Where iron oxalate is used as a starting material for LiFePO₄, gases having adverse effects on the work environment, such as acidic gases, are not evolved during the reaction, thus avoiding damage to reaction equipment and the like.

[0038] LiFePO₄ is synthesized as follows. First, the starting materials, for example, iron oxalate (FeC₂O₄), ammonium hydrogenphosphate (NH₄H₂PO₄), and lithium carbonate (Li₂CO₃) are combined in predetermined proportions to give a precursor. The starting materials must be mixed thoroughly. Thorough mixing of the starting materials provides even mixing of the ingredients and increases the number of points of contact, allowing LiFePO₄ to be synthesized at lower temperature than in the past.

[0039] Next, the precursor is heated under an atmosphere of an inert gas such as nitrogen to synthesize LiFePO₄. Since iron oxalate is used, the synthesis reaction proceeds rapidly and without adverse effects on the work environment, since no acidic gases are evolved during the reaction.

[0040] LiFePO₄ synthesis temperature is preferably in the range 350°C to 790°C.

[0041] In the past, LiFePO₄ was synthesized at relatively high temperature, such as 800°C for example. Higher synthesis temperatures mean greater energy consumption and impose greater loads on reaction equipment.

[0042] By using iron oxalate as a starting material for LiFePO₄ synthesis, it is now possible to synthesize LiFePO₄ at much lower temperature, such as 300°C, versus the conventional 800°C.

[0043] The ability to synthesize LiFePO₄ at temperatures as low as 300°C allows LiFePO₄ to be synthesized over a broader range of temperature than in the past, affording greater latitude in LiFePO₄ synthesis temperature selection. The inventors conducted an investigation aimed at determining optimal synthesis temperature, focusing upon the relationship of LiFePO₄ synthesis temperature to capacity.

[0044] As a result, it was found that the optimal temperature range for LiFePO₄ synthesis is 350°C to 790°C. Where LiFePO₄ synthesis temperature is below 350°C, the chemical reaction and crystallization do not proceed sufficiently, so that uniform LiFePO₄ is not obtained. Conversely, where LiFePO₄ synthesis temperature exceeds 790°C, crystallization proceeds excessively so that the lithium is not adequately diffused within the LiFePO₄ grains and adequate capacity is not achieved. By synthesizing LiFePO₄ at temperatures between 350°C and 790°C, it is possible to obtain uniform, monophase LiFePO₄ with capacity exceeding the 120 mAh/g of conventional nonaqueous electrolyte cells.

[0045] The preferred range for LiFePO₄ synthesis is 450°C to 700°C. By synthesizing LiFePO₄ at temperatures between 450°C and 700°C, it is possible to achieve high capacity approaching the theoretical capacity of LiFePO₄, namely, 170 mAh/g.

[0046] The use of iron oxalate starting material in accordance with the process described hereinabove affords synthesis of monophase LiFePO₄ at lower temperatures than conventionally. The use of iron oxalate starting material in this process avoids formation of acidic gases during the reaction, so that there are substantially no adverse effects on the work environment.

[0047] A nonaqueous electrolyte cell 1 employing LiFePO₄ prepared in the preceding manner as the positive electrode active material may be fabricated in the following manner, for example.

[0048] First, a negative electrode mixture for the negative electrode 2 is prepared by slurring the negative electrode active material and a binder in a solvent. The resultant negative electrode mixture is applied evenly onto a collector and dried to form the negative electrode active material layer. This completes fabrication of the negative electrode 2. Any of the known binders may be used as the binder for the negative electrode mixture, and additives known in the art may be included in the negative electrode mixture as well. Alternatively, metallic lithium as-procured may be used as the negative electrode active material.

[0049] The positive electrode mixture for the positive electrode 4 is prepared by slurring LiFePO₄ and a binder in a solvent. The resultant positive electrode mixture is applied evenly onto a collector and dried to form the positive electrode active material layer. This completes fabrication of the positive electrode 4. Any of the known binders may be used as the binder for the positive electrode mixture, and additives known in the art may be included in the positive electrode mixture as well.

[0050] The nonaqueous electrolyte is prepared by dissolving electrolyte salts in a nonaqueous electrolyte.

[0051] The negative electrode 2 is then placed in the negative electrode can 3, the positive electrode 4 is placed in the positive electrode can 5, and a separator 6 consisting of a polypropylene porous membrane, for example, is arranged between the negative electrode 2 and positive electrode 4. A nonaqueous electrolyte is injected into the negative electrode can 3 and positive electrode can 5, and the negative electrode 3 and positive electrode can 5 are then crimped together via the insulating gasket 7. This completes fabrication of the negative electrode cell 1.

[0052] According to the nonaqueous electrolyte cell production process herein, monophase LiFePO₄ can be synthesized at lower temperatures than in the past.

Nonaqueous electrolyte cells 1 produced using this LiFePO₄ as the positive electrode

active material afford good lithium doping/dedoping, have high capacity, and exhibit outstanding cycle characteristics.

[0053] In the preceding embodiment LiFePO₄ is synthesized by means of a solid phase reaction wherein powders of compounds used as starting materials for the LiFePO₄ are mixed; however, the invention is not limited to this process, it being possible to employ instead any of various other chemical synthesis processes besides solid phase reaction.

[0054] In the LiFePO₄ synthesis process herein, it is preferable to subject the precursor to a deaeration process in order to remove air from the precursor prior to heating the precursor.

[0055] If air should be present in the precursor during LiFePO₄ synthesis, the Fe²⁺ present in the divalent compound iron oxalate will be oxidized to Fe³⁺ by oxygen present in the air. As a result, the LiFePO₄ product will become contaminated by this trivalent iron compound impurity. By removing air present in the precursor by means of a deaeration process, oxidation of Fe²⁺ in the iron oxalate can be prevented. The resultant LiFePO₄ is devoid of trivalent iron compound, affording us, monophase LiFePO₄.

[0056] As regards the elements making up the LiFePO₄, while the material will have LiFePO₄ as its basic composition, LiFePO₄ may be combined with, or partially substituted with, elements other than Li, Fe, P, and O, provided that reaction and crystallization proceed within the temperature range of 350°C to 790°C taught herein.

[0057] In addition to the compounds mentioned earlier, other materials such as lithium hydroxide, lithium nitrate, lithium acetate, or lithium phosphate may be used as lithium sources for synthesizing LiFePO₄. The use of highly reactive materials is preferred to ensure that no gases detrimental to the work environment are produced and that synthesis may be carried out at relatively low temperature.

[0058] The nonaqueous electrolyte cell 1 according to the present embodiment is not limited as to configuration, e.g., cylindrical, square, coin type, or button type; and may take various sizes such as thin, large, etc.

[0059] While the nonaqueous electrolyte cell according to the present embodiment is a nonaqueous electrolyte cell 1 employing a liquid nonaqueous electrolyte, the invention is not limited thereto, it being possible to employ as the nonaqueous electrolyte a solid

electrolyte, or a solid electrolyte of gel form containing a swelling solvent. The invention is applicable in both primary cells and secondary cells.

[0060]

[Examples] To examine the effects of the invention, LiFePO₄ was synthesized and a number of cells were fabricated using this LiFePO₄ as the positive electrode active material. Test results of evaluations of cell characteristics are presented below.

[0061] (Example 1) First, the LiFePO₄ was synthesized.

[0062] As the first step in synthesizing LiFePO₄, diammonium hydrogen phosphate (NH₄H₂PO₄) --which has a large crystal size-- was premilled to sufficiently [small size]. Next, iron oxalate dihydrate (FeC₂O₄ · 2H₂O), the diammonium hydrogen phosphate (NH₄H₂PO₄), and lithium carbonate (Li₂CO₃) in a 2:2:1 ratio were mixed for 30 minutes in a mortar. The material was then mixed for 48 hours with 2 mm-zirconia balls, using an acetone solvent.

[0063] The mixture was then dried to a clay-like mass. It was then heated in a 120°C electric oven under a nitrogen gas flow to remove any remaining acetone, yielding a highly homogeneous composition.

[0064] After prefiring the precursor for 12 hours at 300°C under a nitrogen gas flow, the precursor was heated at 600°C for 24 hours to synthesize LiFePO₄.

[0065] Cells were fabricated using this LiFePO₄ as the positive electrode active material.

[0066] The positive electrode active material consisted of a positive electrode mixture containing 70% by weight of dried LiFePO₄, 25% by weight of an acetylene black conductor, and 5% by weight of a polyvinylidene fluoride binder, mixed into a homogeneous paste with dimethyl formamide solvent. The polyvinylidene fluoride was #1300 available from Aldrich.

[0067] The positive electrode mixture was applied over an aluminum mesh collector and dried for one hour at 100°C under a dry argon gas atmosphere to form the positive electrode active material layer.

[0068] The aluminum mesh with the positive electrode active material layer formed thereon was punched into disks 15.5 mm in diameter to produce positive electrodes of pellet configuration. Each positive electrode supported 60 mg of active material.

[0069] Negative electrodes were prepared by punching lithium metal foil into approximately the same shape as the positive electrodes.

[0070] LiPF₆ was dissolved to 1 mol/L concentration in a solvent mixture of equal volumes of propylene carbonate and dimethyl carbonate to produce the nonaqueous electrolyte.

[0071] The resultant positive electrode was placed in a positive electrode can and the negative electrode was placed in a negative electrode can, with the separator arranged between the positive electrode and negative electrode. The nonaqueous electrolyte was injected into the positive electrode can and negative electrode can, and the positive electrode can and negative electrode can were then crimped together to produce a type 2025 coin type test cell.

[0072] (Example 2) LiFePO₄ was synthesized as in the preceding example, except for changing the precursor heating temperature to 400°C.

[0073] (Example 3) LiFePO₄ was synthesized as in the preceding example, except for changing the precursor heating temperature to 800°C.

[0074] The LiFePO₄ synthesized by the processes described above was then analyzed to measure powder X ray diffraction pattern. Parameters for X ray diffraction measurements are indicated below.

[0075] Apparatus: Rigaku RINT 2500 rotating anode

X ray [source]: CuK α , 40 KV, 100 mA

Goniometer: standard vertical, 185 mm radius

Filter: none

Slit widths:

divergent slit (DS) = 1°

receiving slit (RS) = 1°

scanning slit (SS) = 0.15 mm

Counter: scintillation counter

Measuring method: reflection method, continuous scan

Scan range: $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$

Scan speed: $4^\circ/\text{min}$

Powder X ray diffraction patterns for the LiFePO₄ prepared in Examples 1 to 3 are given in Fig. 2. From Fig. 2, the LiFePO₄ prepared in Examples 1 OT 3 show no evidence of the presence of impurities other than LiFePO₄, indicating that monophase LiFePO₄ has been obtained. It was verified that monophase LiFePO₄ is obtained at precursor heating temperatures of 400°C, 600°C, and 800°C.

[0076] The test cell of Example 1 was subjected to a discharge test.

[0077] First the test cell was charged with constant current, switching from constant current to constant voltage charging when cell voltage reached 4.5 V so that voltage was maintained at 4.5 V. Charging was halted when the current went below 0.01 mA/cm². The cell was then discharged, halting discharge when cell voltage dropped to 2.0 V. Charging and discharging were conducted at normal temperature (23°C); current density was 0.12 mA/cm².

[0078] Charge/discharge characteristics for the cell of Example 1 are shown in Fig. 3. From Fig. 3 it is apparent that the cell of Example 1 has flat potential at about 3.4 V and reversible charge/discharge capacity as high as 163 mAh/g, approaching the theoretical capacity of 170 mAh/g.

[0079] Charge/discharge capacity versus the number of cycles for the cell of Example 1 is plotted in Fig. 4. From Fig. 4 it is apparent that the cycle degradation of the cell of Example 1 is extremely low, less than 0.1% per cycle, demonstrating stable cell characteristics.

[0080] Accordingly, it was clear that the use of iron oxalate starting material affords monophase LiFePO₄ at lower temperatures than conventional methods. Cells having this monophase LiFePO₄ as the positive electrode active material have excellent charge/discharge characteristics and stable cell characteristics.

[0081]

[Effects of the Invention] The LiFePO₄ synthesis process herein employs iron oxalate as a starting material, whereby the synthesis reaction proceeds rapidly and without adverse effects on the work environment, since no acidic gases are evolved during the reaction.

[0082] According to the invention, LiFePO₄ having iron oxalate as a starting material is used as the positive electrode active material, whereby nonaqueous electrolyte cells with high capacity may be achieved.

[Brief Description of the Figures]

[Figure 1] A sectional view of an exemplary nonaqueous electrolyte cell of the invention.

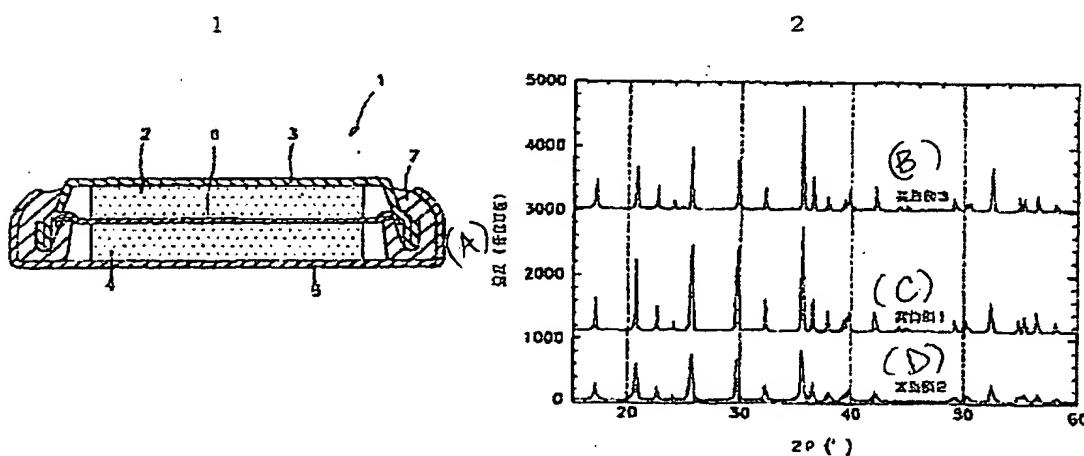
[Figure 2] Powder X ray diffraction patterns for the LiFePO₄ prepared in Examples 1 to 3.

[Figure 3] A graph of charge/discharge characteristics for the cell of Example 1.

[Figure 4] Charge/discharge capacity versus the number of cycles for the cell of Example 1.

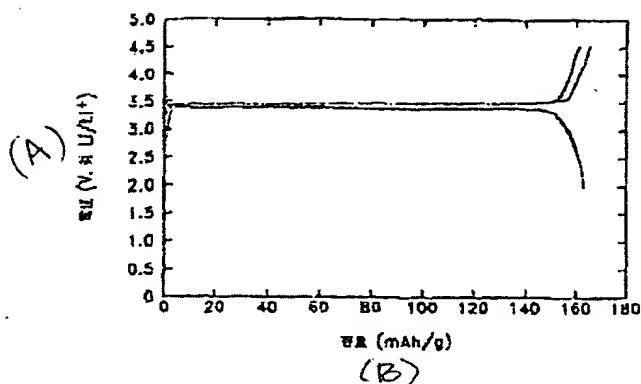
[Key]

1: nonaqueous electrolyte cell; 2: negative electrode; 3: negative electrode can; 4: positive electrode; 5: positive electrode can; 6: separator; 7: insulating gasket



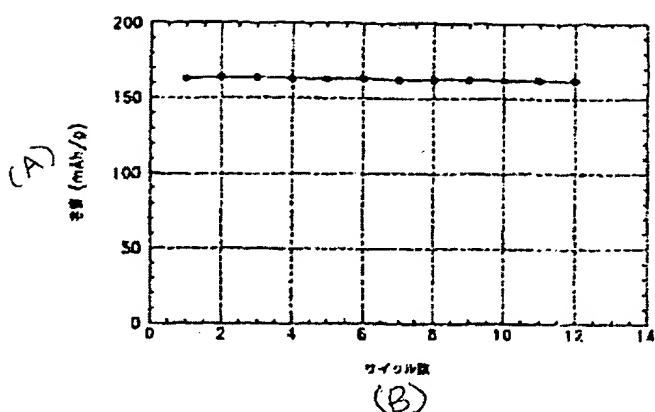
[Key to figure 2: (A) Intensity; (B) Example 3; (C) Example 1; (D) Example 2]

3



[Key to figure: (A) potential; (B) capacity]

4



[Key to figure: (A) capacity; (B) number of cycles]

continued from front page

F Term (reference)	AG002	AA06	AB07	AE05	
	5H003	AA02	BA01	BA03	BB05 BC01
	5H014	AA01	BB01	BB03	BB06 EE10
	5H029	AJ03	AK03	AL06	AL12 AM03
		AM04	AM05	AM07	BJ03 BJ16
		CJ02	CJ08	CJ12	CJ28 DJ16